

AZ31+ x La 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的 腐蚀机理研究

王嵬^{1*} 魏大卫¹ 刘艇安² 于祺³ 付振波¹ 朱龙迪¹ 张万友¹

1.东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012;

2.辽宁东科电力有限公司, 沈阳 110006;

3.华北电力大学科技学院, 保定 071000

摘要: 通过腐蚀失重、电化学测试、扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 和金相显微镜 (OM) 等试验手段, 研究了 AZ31+ x La 镁合金在 3.5 wt.%NaCl 溶液中的腐蚀机理。结果表明: 随 La 含量的增加, 合金腐蚀速率先增大后减小, 腐蚀电位负移, 腐蚀电流先升高后降低, 新相 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 的析出使 β 相更细小且分布更加均匀。其中 AZ31+1.1La 的晶粒尺寸最小, 自腐蚀速率和自腐蚀电流最小, 耐蚀性最强。168 h 的自腐蚀速率较 AZ31 下降 28.59%, 自腐蚀电流为 $1.03 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 较 AZ31 降低了一个数量级。

关键词: AZ31+ x La 镁合金 腐蚀机理 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 析出相

中图分类号: **文献标志码:** A **文章编号:**

Research on Corrosion Mechanism of AZ31+ x La Magnesium Alloys in 3.5%NaCl Solution

WANG Wei^{1*}, WEI Dawei¹, LIU Ting'an², YU Qi³, FU Zhenbo¹, ZHU Longdi¹, ZHANG
Wanyou¹

1. Department of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China;

2. Liaoning Dongke Electric Power Co., Ltd., Shenyang 110006, China;

3. Department of Science and Technology, North China Electric Power University, Baoding 071000, China

Abstract: The corrosion mechanism of AZ31+ x La magnesium alloys in 3.5 wt.%NaCl solution was studied by means of the corrosion weight loss tests, electrochemical measurement, SEM, EDS, XRD and OM. For the AZ31+ x La magnesium alloys, it was found that the corrosion rate and corrosion current increased at first then decreased, corrosion potential moved negatively when the La content increased. The precipitated $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ phase caused the β phase becoming finer and more distributed. The investigation indicated that the AZ31+1.1La magnesium alloy obtained the minimum grain size, the minimum corrosion rate, the minimum corrosion current, and performed the best corrosion resistance. The corrosion rate of AZ31+1.1La was reduced by 28.59% in

基金项目: 吉林省科技厅科技发展计划项目 (20140520100JH, 20140204043GX), 吉林省科技局指导性科技计划 (201467008)

作者简介: 王嵬 (1980-) 男, 东北电力大学化学工程学院讲师, 博士, 主要研究方向: 合金设计与金属腐蚀. 电话: 0432-64806371, Email: wangwei_ustb@126.com

comparison with AZ31 in the weight loss test for 168 hrs. The corrosion current of AZ31+1.1La was $1.03 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, which has decreased one order of magnitude compared with AZ31.

Key words: AZ31+ x La magnesium alloys, corrosion mechanism, $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ precipitated phase

1 前言

AZ 系镁合金具有高比强度、良好的流动性与铸造性能、较好的耐大气腐蚀性及热裂倾向小、熔炼工艺简单、低成本等特点，在 3C 产品、汽车工业、航空航天等领域应用普遍，成为重要的轻合金材料^[1-4]。但耐蚀性较差等问题，仍然成为限制镁合金应用与发展的主要原因是^[5-7]。因此，提高镁合金的耐蚀性是当前主要拟解决问题。

稀土元素的电负性及原子尺寸与镁相近，与镁结构匹配性良好，是钢铁材料、镁合金等多种金属材料的重要合金元素。对镁合金而言，稀土元素可细化晶粒、改变相组成和微观组织结构，从而改善其铸造性能，提高合金的耐蚀性和抗蠕变性能^[8-11]。研究表明，Ce 和 Nd 提高了 AZ31 镁合金中 α -Mg 固溶体的耐蚀性，形成的新稀土相使 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 分布更加均匀，阻碍了腐蚀的发生^[12]。Sr 和 RE 使 AZ91D 镁合金的自腐蚀电位负移、自腐蚀电流降低、自腐蚀速率降低，耐蚀性增强，且 Sr 和 RE 共同作用时，会增强对合金的保护作用^[13]。

本文选取 La 合金化 AZ31 系镁合金为研究对象，探究其微观组织形貌与腐蚀机理的内在联系。

2 实验方法

本实验以纯镁（99.99%）、纯铝（99.99%）、纯锌（99.99%）以及 Mg-25La 中间合金为原料，使用上海钜晶 1100℃ 多功能轻合金熔炼炉，熔炼合金试样 AZ31- x La ($x=0\%, 0.3\%, 0.5\%, 0.7\%, 0.9\%, 1.1\%$ 和 1.3%)，熔炼温度为 720℃，保护气为 CO_2 ，覆盖剂 ($\text{MgCl}_2:\text{KCl}=1:1$)。

采用 CHI 600C 电化学工作站，应用三电极体系，参比电极为甘汞电极，辅助电极为铂电极，待测试件为工作电极。测试样品工作面为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ，电位扫描范围为 $-1 \sim -2.2 \text{ V}$ ，扫描速度为 0.001 V/s ，测试温度为室温 25°C ，腐蚀介质为 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液，电极试样的极化曲线数据采用 CView 软件拟合。

将待测试件 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) 的 6 个面在 1500 目砂纸上进行细磨至表面光滑平整。用无水乙醇清洗试件表面，烘干、称重。在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中，对 7 组试件进行 7 个时间段的腐蚀失重试验。每一时间段结束后，将试件取出，并用去离子水清洗、烘干，再将试件用清洗液 ($200 \text{ g/L} \text{ CrO}_3$ 和 $10 \text{ g/L} \text{ AgNO}_3$) 清洗、烘干。腐蚀速率的计算公式如下：

$$V = (W_1 - W_2) / (s \times t) \quad (1)$$

式中： V 为试件腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ； W_1 为腐蚀前试件的重量， g ； W_2 为腐蚀后试件的重量， g ； s 为待测试件的工作面面积， cm^2 ； t 为浸泡时间， h 。

试样 AZ31+ x La 镁合金腐蚀前后的微观形貌及成分分析采用 JSM-5300 型扫描电子显微镜、岛津 XRD-7000 型衍射仪和尼康 LV150NL 型正立式金相显微镜。

3 结果与讨论

3.1 AZ31+ x La 腐蚀速率测定

将 AZ31+ x La 样品浸入 3.5%NaCl 溶液中, 腐蚀时间 (t) 分别为 12, 24, 36, 60, 84, 120 和 168 h, 其失重量见表 1 中数据, 并由此得到腐蚀速率与腐蚀时间的关系图, 如图 1 所示。随 La 含量的增加, 腐蚀速率总体为先升高后降低, 其中 La 含量为 0.3% 和 0.5% 时, 合金腐蚀速率明显升高, 且变化幅度较大; La 含量为 0.7%~1.3% 时, 合金腐蚀速率降低, 84 h 前变化较为均匀; 当 La 含量达到 1.1% 时, 腐蚀速率最低, 168 h 时平均腐蚀速率降低 28.59%。由实验结果可见, 微量的 La 不具备阻滞腐蚀的作用。

表 1 3.5%NaCl 溶液中 AZ31+ x La 镁合金的失重量

Table 1 Mass loss of the AZ31+ x La magnesium alloys in 3.5%NaCl solution

Time/h	AZ31/g	AZ31+0.3La/g	AZ31+0.5La/g	AZ31+0.7La/g	AZ31+0.9La/g	AZ31+1.1La/g	AZ31+1.3La/g
12	0.0092	0.0137	0.0154	0.0141	0.0167	0.0052	0.0062
24	0.0166	0.0569	0.0221	0.0096	0.0149	0.0101	0.0145
36	0.0302	0.0797	0.0296	0.0302	0.0509	0.0222	0.0392
60	0.0638	0.2390	0.2146	0.0480	0.0652	0.0442	0.0673
84	0.1586	0.4261	0.3865	0.1103	0.0816	0.0907	0.1334
120	0.4391	0.5741	0.851	0.3007	0.4291	0.1567	0.3416
168	0.5897	—	—	0.5219	0.4997	0.4211	0.9550

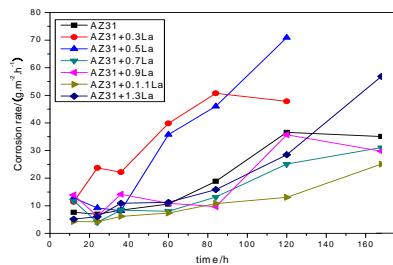


图 1 AZ31+ x La 在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀速率随时间变化曲线

Fig.1 Corrosion rate of the AZ31+ x La ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$) in 3.5%NaCl solution

3.2 极化曲线

由图 2 及表 2 中数据可看出, 加入 La, AZ31 镁合金自腐蚀电位负移, 自腐蚀电流出现了先升高后降低的趋势。当 La 含量为 0.3% 及 0.5% 时, 自腐蚀电流为 3.16×10^{-4} 和 1.21×10^{-4} A/cm², 相较 AZ31 增加了一个数量级。当 La 含量为 0.7%~1.3% 时, 合金的自腐蚀电流开始下降。当 1.1% La 时, 自腐蚀电位负移了 100 mV, 自腐蚀电流达到最小值 1.03×10^{-6} A/cm², 比 AZ31 降低了一个数量级, 此结果与失重速率测定结果一致, 此时镁合金的自腐蚀速率最低, 耐蚀性最强^[14]。

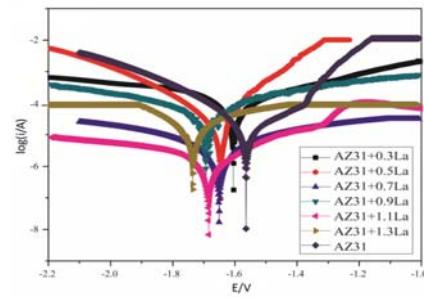


图 2 AZ31+xLa 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves for AZ31+xLa ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$) magnesium alloys in 3.5%NaCl solution

表 2 电化学极化曲线参数

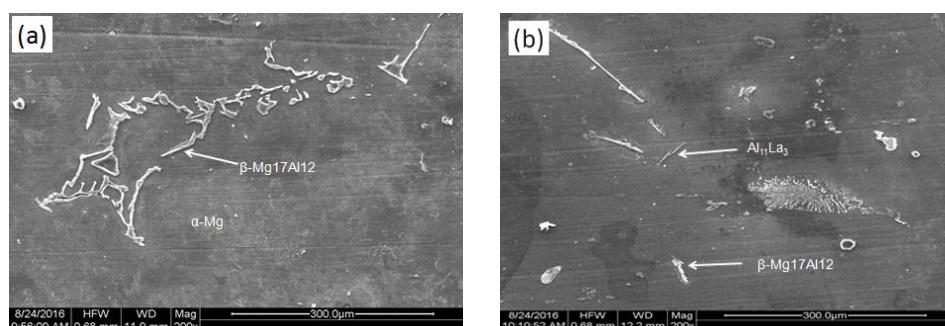
Table2 Electrochemical parameters of polarization curves

	E_{corr}/V	$I_{corr}/(10^{-6} A/cm^2)$
AZ31	-1.58	31.6
AZ31+0.3La	-1.60	316.0
AZ31+0.5La	-1.63	121.0
AZ31+0.7La	-1.65	3.2
AZ31+0.9La	-1.70	11.7
AZ31+1.1La	-1.68	1.03
AZ31+1.3La	-1.75	10.2

3.3 微观组织形貌及成分

以扫描电镜观察 AZ31+xLa 镁合金的微观组织可见, 图 3a 中有白色的网状组织; 由图 3b~g 可见, 试样添加 La 后, 网状结构在晶界处断裂, 出现少量针状组织, 说明有新相生成^[15]。通过 EDS (图 4) 对生成相成分进行分析, 图 4b 和 d 中的网状组织成分为 Mg、Al 和少量 Zn, 针状组织成分为 Mg、Al 和 La。

通过 XRD 分析网状和针状组织成分如图 5, 其中 AZ31 镁合金中含有 α -Mg 相和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相^[16], 由图 5b~g 可见, 添加 La 后出现了新相 Al₁₁La₃, 结合 EDS 能谱分析, 晶界析出网状组织为 β -Mg₁₇Al₁₂ 相, 针状组织为 Al₁₁La₃ 相。



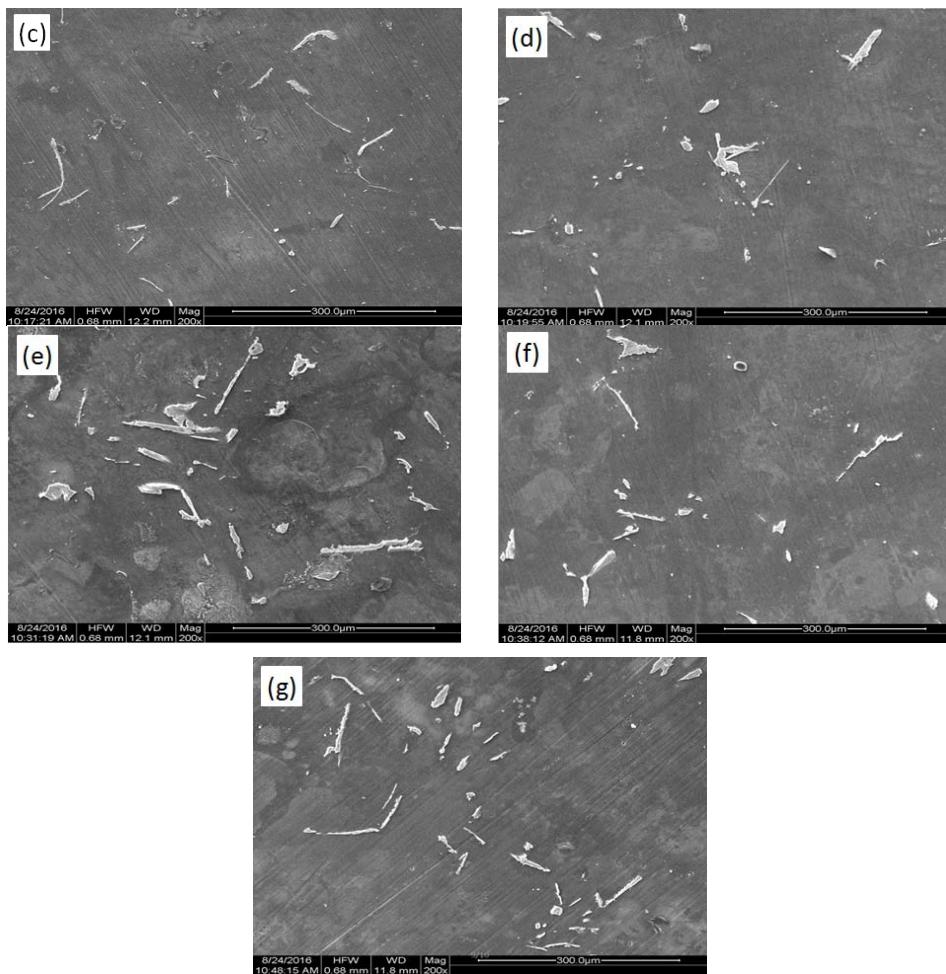


图 3 AZ31+xLa 镁合金的 SEM 图谱

Fig.3 SEM images of the AZ31+xLa magnesium alloys

(a) AZ31 (b) AZ31+0.3La (c) AZ31+0.5La
 (d) AZ31+0.7La (e) AZ31+0.9La (f) AZ31+1.1La (g) AZ31+1.3La

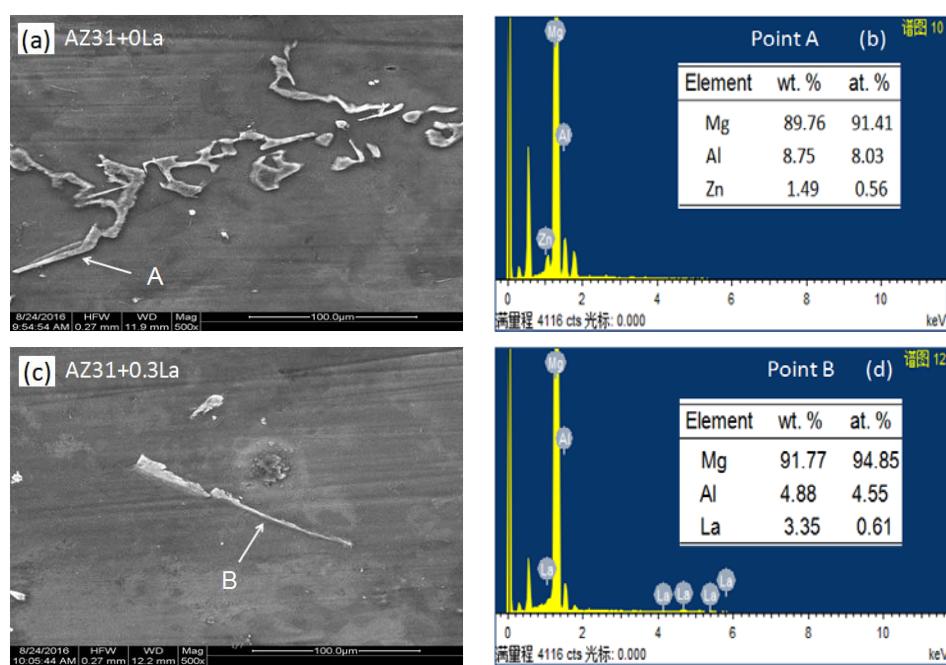


图 4 AZ31+ x La 镁合金的 SEM 及 EDS 图谱
 Fig.4 SEM morphologies(a=0La, c=0.3La) and EDS (b=0La, d=0.3La)
 results of different phase in AZ31+ x La magnesium alloys

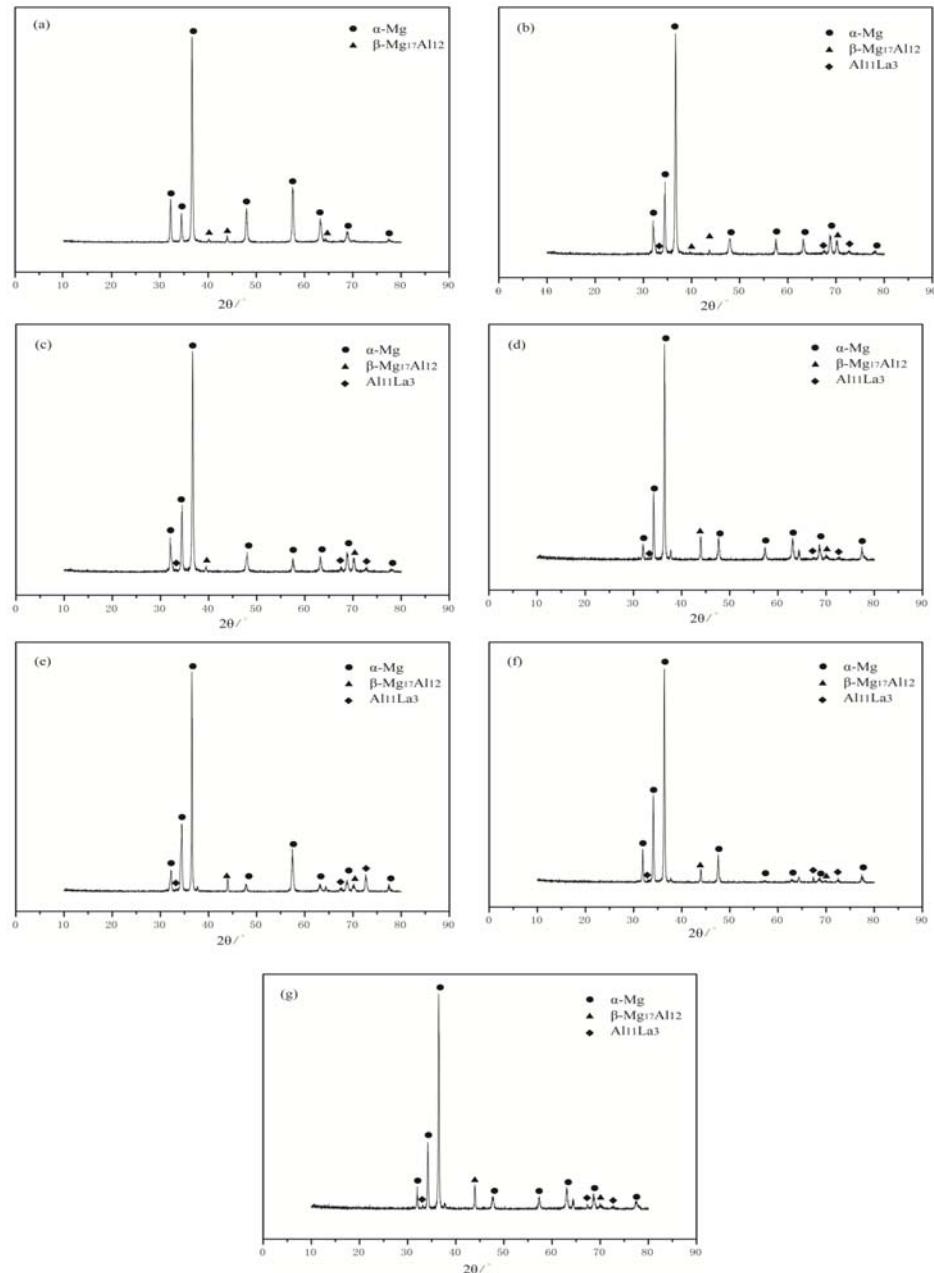


图 5 AZ31+ x La 镁合金的 XRD 图谱
 Fig.5 XRD patterns of the AZ31+ x La magnesium alloys
 (a) AZ31 (b) AZ31+0.3La (c) AZ31+0.5La
 (d) AZ31+0.7La (e) AZ31+0.9La (f) AZ31+1.1La (g) AZ31+1.3La

图 6 为 AZ31+ x La 镁合金的铸态金相图谱, 研究表明, 稀土元素可细化合金中 α -Mg 相、减少 β -Mg₁₇Al₁₂ 相、改善第二相的分布与形态, 提高镁合金的耐蚀性^[17,18]。本实验中少量 La 加速了腐蚀的发生, 由于 La 含量较少, 使得 β 相无法起到阻碍腐蚀的发生。观察图 6b~g

可见, 随 La 成分的增加, AZ31+ x La 合金组织中等轴晶逐渐细化, β 相分布的更加均匀细小。当 La 添加量为 0.3%~0.7% 时, 新相 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 相逐渐析出, 晶粒越细小。当 La 添加量为 0.9% 时, 新相数量增多, 均匀分布在晶粒内部, 晶界面积增加。La 含量为 1.1% 时轴晶特征最清晰, 此时合金晶粒最均匀, 耐蚀性最强。然而, 当 La 含量为 1.3% 时, 部分合金相在晶界处发生团聚, 晶粒尺寸偏大, 导致合金的耐蚀性能降低。

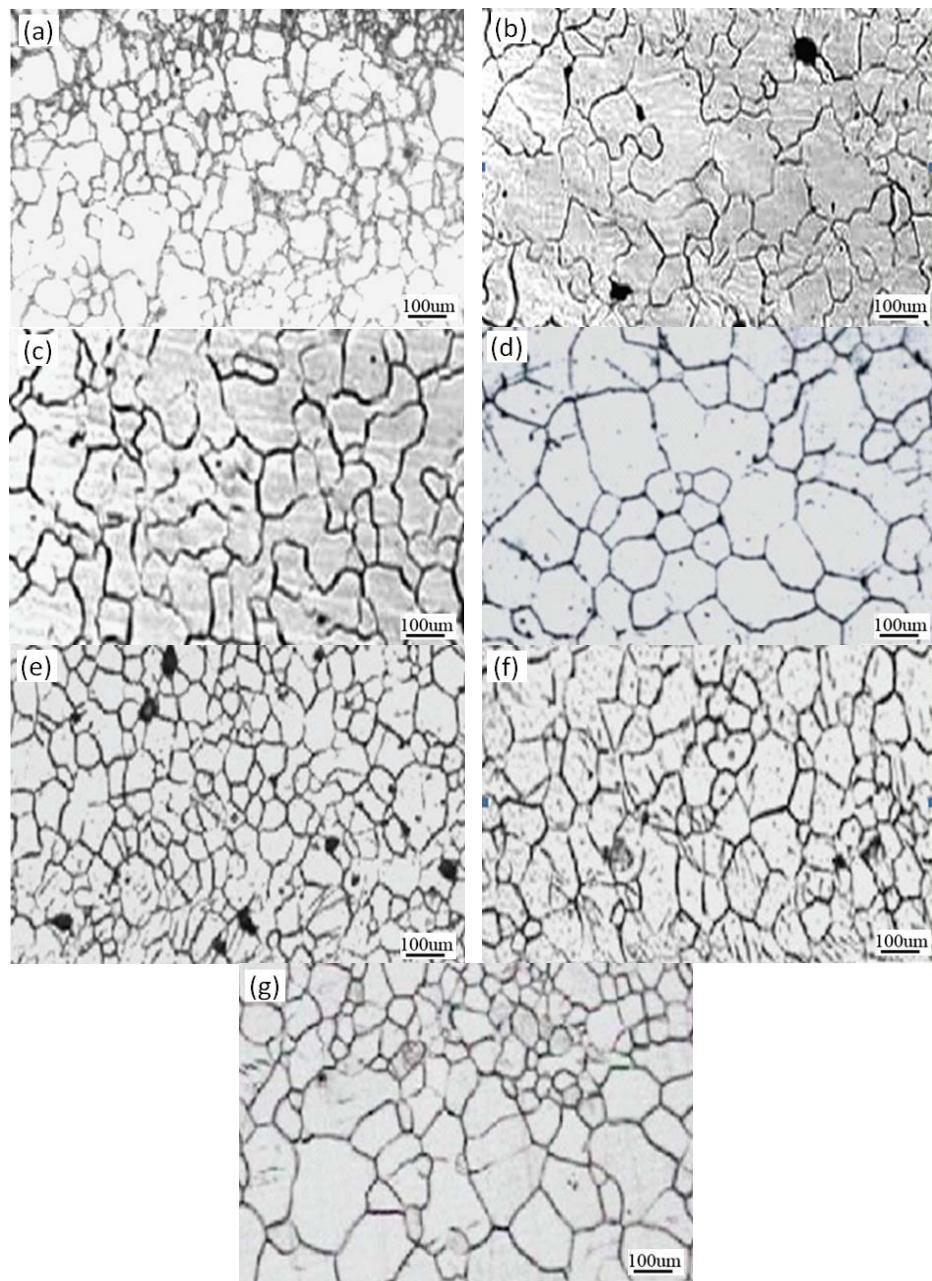


图 6 AZ31+ x La 镁合金的铸态组织

Fig.6 Cast microstructure of the AZ31+ x La magnesium alloys

(a) AZ31 (b) AZ31+0.3La (c) AZ31+0.5La
 (d) AZ31+0.7La (e) AZ31+0.9La (f) AZ31+1.1La (g) AZ31+1.3La

3.4 微观腐蚀形貌

将合金试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 75 h, 采用 SEM 对合金表面进行微观形貌观察,

从图 7 中发现, 当 La 含量为 0%、0.3%和 0.5%时, AZ31 镁合金腐蚀严重, 表面被白色物质覆盖、腐蚀坑较深, 由此可知少量的 La 并没有起到阻滞腐蚀的作用。当 La 含量为 0.7 %~1.3 %时, 合金表面蚀坑逐渐减少, 但仍有点蚀等局部腐蚀发生。当 La 含量为 1.1% 时, 合金表面最为平整, 未腐蚀区域最大, 耐蚀性最强。La 含量为 1.3%时, 腐蚀加重, 重新出现大量蚀坑。由此可知, 适量 La 可提高 AZ31 镁合金的耐蚀性。

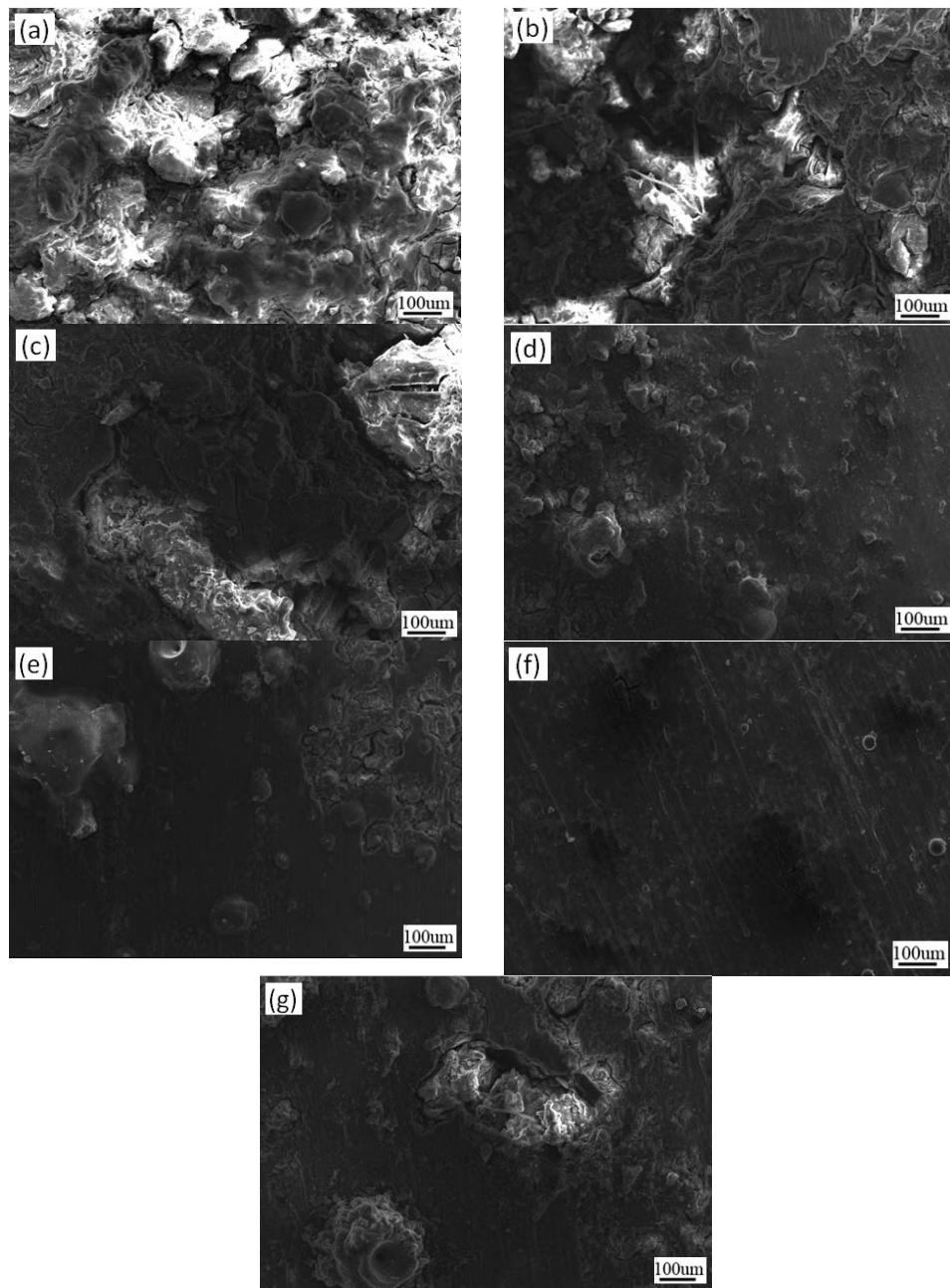


图 7 AZ31+xLa 在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphology of the AZ31+xLa magnesium alloys in 3.5%NaCl solution
 (a) AZ31 (b) AZ31+0.3La (c) AZ31+0.5La
 (d) AZ31+0.7La (e) AZ31+0.9La (f) AZ31+1.1La (g) AZ31+1.3La

4 结论

- (1) 少量 La 增加了 AZ31 镁合金的自腐蚀速率, 当 0.7% La 时, 自腐蚀速率开始降低, 当 1.1% La 时, 镁合金自腐蚀速率最低;
- (2) AZ31 镁合金中随 La 成分的增加, 自腐蚀电位负移, 自腐蚀电流总体呈现先升高后降低趋势, 当 1.1% La 时, 试样的自腐蚀电流最小, 耐蚀性最强;
- (3) AZ31 镁合金室温铸态组织为 α -Mg 相和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相, 添加 La 之后有新相 Al₁₁La₃ 析出, 随 La 成分的增加, 新相在晶粒内部及晶界处起到钉扎作用, 晶粒尺寸逐渐减小。其中 1.1% La 时, 合金晶粒尺寸最小, 且新相分布较为均匀。

参考文献

- [1] Zhang C X, Chen P L, Chen H J, et al. Application and research progress of magnesium alloys in automobile industry [J]. Foundry Technol., 2008, 29(4): 531
张春香, 陈培磊, 陈海军等. 镁合金在汽车工业中的应用及其研究进展 [J]. 铸造技术, 2008, 29(4): 531
- [2] Aghion E, Bronfin B, Eliezer D. The role of the magnesium industry in protecting the environment [J]. J. Mater. Process. Technol., 2001, 117(3): 381
- [3] Zhang J, Guo Z X, Pan F S, et al. Effect of composition on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Al alloys [J]. Mater. Sci. Eng., A, 2007, 456(1-2):43
- [4] Esmaily M, Blucher D B, Svensson J E, et al. New insights into the corrosion of magnesium alloys—The role of aluminum [J]. Scr. Mater., 2016, 115: 91
- [5] Wang L, Shinohara T, Zhang B P. Corrosion behavior of Mg, AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions [J]. J. Solid State Electrochem., 2010, 14(10): 1897
- [6] He L, Yao Y W, Zhou Y. Corrosion behavior of molybdate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy in NaCl solution [J]. Anti-Corros. Methods Mater., 2013, 60(6): 307
- [7] Song G L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. Adv. Eng. Mater., 2005, 7(7): 563
- [8] Chang J W, Duo J, Xiang Y Z, et al. Influence of Nd and Y additions on the corrosion behavior of extruded Mg-Zn-Zr alloys [J]. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2011, 18(2): 203
- [9] Zhou X H, Zhang Y, Wei Z L, et al. Effect of rare earth addition on corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy [J]. Corros. Sci. Prot. Techonol., 2009, 21(2): 85
周学华, 张娅, 卫中领等. 添加稀土元素对 AZ91D 镁合金腐蚀性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 85
- [10] Zucchi F, Grassi V, Frignani A, et al. Electrochemical behaviour of a magnesium alloy containing rare earth elements [J]. J. Appl. Electrochem., 2006, 36(2): 195
- [11] Zhang W Y, Liu T A, Guo B W, et al. Research progress on effect of alloying and heat treatment on magnesium anode properties [J]. Corros. Sci. Prot. Techonol., 2016, 28(2): 179
张万友, 刘艇安, 郭博闻等. 合金化及热处理工艺对镁阳极性能影响的研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(2): 179
- [12] Yu K, Li W X, Wang R C, et al. Effect of Ce and Nd addition on corrosion resistance of AZ31 magnesium alloys [J]. Mater. Prot., 2007, 40(11): 6
余琨, 黎文献, 王日初等. 稀土 Ce 和 Nd 对 AZ31 镁合金耐蚀性能的影响 [J]. 材料保护, 2007, 40(11): 6
- [13] Niu J X, Chen Q R, Xu N X, et al. Effect of combinative addition of strontium and rare earth elements on corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2008, 18(5): 1058

[14] Zhong L Y, Lliu W J, Cao F H, et al. Effect of Cerium and Lanthanum Alloying on Microstructure and Corrosion Behavior of AZ91 Magnesium Alloy [J]. *Corros. Sci. Prot. Techonol.*, 2009, 21(2): 91
钟丽应, 刘文娟, 曹发和等. 稀土铈镧合金化对 AZ91 腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 91

[15] Sun M, Hu X Y, Peng L M, et al. Effects of Sm on the grain refinement, microstructures and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy [J]. *Mater. Sci. Eng., A*, 2014, 620: 89

[16] Dong F, Guo S L, Shen G H, et al. Effects of Lanthanum on microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy [J]. *Light Met.*, 2016,(4): 44
董方, 郭升乐, 沈国慧等. 稀土 La 对 AZ31 镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 轻金属, 2016,(4): 44

[17] Chen G, Peng X D, Fan P G, et al. Effects of Sr and Y on microstructure and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, 21(4): 725

[18] Ma Y T, Zhang X G, Liu H B, et al. Effects of Er on the microstructure and properties of AZ31 magnesium alloy prepared via the EMS process [J]. *Rare Met.*, 2010, 29(4): 339